

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-74970

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月5日

C 04 B 35/64

3 0 1

8618-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 セラミックス成形体の脱脂方法

⑯ 特 願 昭61-218766

⑰ 出 願 昭61(1986)9月17日

⑱ 発 明 者	和 田 重 孝	愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
⑲ 発 明 者	正 木 英 之	愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
⑲ 発 明 者	本 間 隆 彦	愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
⑲ 発 明 者	荒 谷 充	愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内
⑳ 出 願 人	株式会社豊田中央研究 所	愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1
㉑ 代 理 人	弁理士 大 川 宏	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックス成形体の脱脂方法

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス粉末より成る成形材料と、有機物より成る結合剤との混合物を成形して得たセラミックス成形体を加熱し、該セラミックス成形体より該結合剤を除去するセラミックス成形体の脱脂方法において、所定の温度に制御された空気を、該セラミックス成形体の表面形状にそって一端側から他端側に流しながら該セラミックス成形体の表面より脱脂することを特徴とするセラミックス成形体の脱脂方法。

(2) セラミックス成形体の表面形状にそって流す空気の流速は0.1cm/秒以上であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載のセラミックス成形体の脱脂方法。

(3) セラミックス成形体の凹部に該凹部の一端側から空気の噴出孔を通して二次空気を該凹部の他端側に流す特許請求の範囲第1項記載のセラミ

ックス成形体の脱脂方法。

(4) セラミックス成形体は一端側に空気流入口他端側に空気流出口をもち該セラミックス成形体の外壁面に対応する内壁面をもつガイド部材中に保持され、空気は該セラミックス成形体の該外壁面と該ガイド該内壁面との間を流れるようにした特許請求の範囲第1項記載のセラミックス成形体の脱脂方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、有機結合剤を含むセラミックス成形体の脱脂方法に関するものである。本発明の脱脂方法は、比較的形状の複雑なセラミックス焼結体を多量に必要とする自動車産業などで使用できる。

[従来の技術]

セラミックス材料は、近年、自動車部品、耐熱材料、電子材料など、その用途が急速に広まりつつあり、それに伴い製品の形状も複雑化の傾向にある。そのため、セラミックス材料を、複雑な形状の成形品に精度よく、かつ能率的に成形する方

法として、適当な有機結合剤とセラミックス材料との混合物を成形する射出成形法、あるいは押出成形法などが採用されている。しかし上記により成形した成形体は成形後に前記有機結合剤の除去、即ち脱脂を行なわせなければならない。

従来係るセラミックス成形体の脱脂は、大気圧または加圧された不活性ガス雰囲気中、あるいは真空中などで、成形体を加熱することによって行なっていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記した従来の脱脂方法において、セラミックス成形体に亀裂が入ったり、膨れたりするなどの不都合がなく、確実な脱脂を行なうためには、非常に長い時間が必要とされていた。例えば、直径40mm、高さ30mmの円柱状のセラミックス成形体を、亀裂、膨れなどの欠陥を発生させることなく脱脂するには、セラミックス粉末の種類、粒径、バインダの種類にもよるが、150時間以上、時には300～400時間という長時間を必要とする。又、成形体に欠陥を発生させることなく、脱

脂時間を短縮する方法として、成形体をセラミックス粉末などの脱脂剤に埋めて加熱する方法（特開昭52-54711）、成形体から有機結合剤が脱脂されていく速度が一定となるように、成形体の重量を測定しながら昇温速度を制御し、脱脂する方法（U. S. P. 2593507）、有機結合剤を溶剤にて抽出する方法（特公昭57-40111）などの工夫も成されているが、これらの方法は、成形体を脱脂剤に埋めるのに人手を要し、さらに装置が複雑であったり、工業的な規模で実施することが困難であるなどの不具合がある。特に、近年、加圧下で脱脂する方法が提案されているが、この方法は装置が高価である。また、特公昭61-2626、特開昭61-77672などでは脱脂工程の低温域で、あるいは有機結合剤の60重量%以上が除去された後に、大気雰囲気中で脱脂する方法が開示されているが、全工程を大気雰囲気中で実施するものではない。

本発明は高価な装置を用いることなく、脱脂時間の比較的短い（大気中で脱脂する場合において）

脱脂方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の脱脂方法は、セラミックス粉末よりなる成形材料と、有機物よりなる結合剤との混合物を成形して得たセラミックス成形体を加熱し、該セラミックス成形体より該結合剤を除去するセラミックス成形体の脱脂方法において、所定の温度に制御された空気を、該セラミックス成形体の表面形状にそって一端側から他端側に流しながら該セラミックス成形体の表面より脱脂することを特徴とする。

本発明の脱脂方法に用いられるセラミックス成形体の製造は、セラミックス粉末と、樹脂を主体とする有機結合剤とを含む混合原料を、型成形するものである。このセラミックス成形体の製造は、射出成形法、押出成形法等従来の型成形法と同一の成形方法をそのまま用いることができる。又用いられるセラミックス粉末は、例えば窒化珪素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）、窒化アルミニウム（ $\text{AlN}$ ）、窒化硼素（ $\text{BN}$ ）などの窒化物、炭化珪素（ $\text{Si}$

$\text{C}$ ）、炭化チタン（ $\text{TiC}$ ）などの炭化物、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、ジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）、コージェライト、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）、酸化バリウム（ $\text{BaO}$ ）、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、などの酸化物、又は珪酸塩、硼化チタン（ $\text{TiB}_2$ ）、硼化ジルコニウム（ $\text{ZrB}_2$ ）などの硼化物、又はサイアロンなどの酸窒化物など、従来と同様のものを用いることができる。

有機結合剤としては、従来と同様にポリスチレン、アタクチックポリプロレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリアセタール、アクリルなどの熱可塑性樹脂を用いることができる。又上記樹脂と共に鉱油、パラフィンなどの脂肪族化合物、ナフタリンなどの芳香族化合物、ステアリン酸などの界面活性剤、その他の添加剤を用いることもできる。

脱脂を大気雰囲気中で行った場合、成形体に亀裂などの欠陥が生じる原因は従来から次のように言われている。成形体中の有機物が熱分解して低分子となって空気中に放出され、この低分子の有

原料物が空気中の酸素と結合して燃焼し局部的に発熱する。そして成形体の温度が急激した制御温度曲線からはずれて上昇し、この結果亀裂が生じる。

本発明者等は、この現象を詳細に研究した結果、分解して空気中に放出された低分子の有機物と酸素との反応は実質的に成形体の外表面近傍で生じていること、また、成形体の内部に空気が拡散して行きその空気中の酸素が有機物と成形体の中で反応することはほとんどないことを明らかにした。

従って、分解して低分子化した有機物と空気との反応によって生じる熱が成形体の温度に影響しないようにするためには、成形体の表面に拡散してきた有機物の溶融物や分散ガスをできるだけ速やかに成形体の表面より除去してしまえばよいことになる。また、セラミックス成形体を欠陥が生じさせることなく脱脂するには、所定の温度-時間曲線でセラミックス成形体を加熱する必要がある。そこで、この加熱源として所定温度に調節された空気をを用い、この空気をほぼ均等に成形体表面にそって流し、言い変えると成形体表面での雰

囲気の滞留を防止し、成形体表面に拡散してきた有機物の除去と、加熱を同様に行うようにする。

セラミックス成形体の表面にそって流す所定温度に調節された空気を作り出す方法としては、例えば恒温槽内に熱交換器を設置し、恒温槽の温度を制御することによって、熱交換器内を通過してくる空気の温度を制御するなど、従来既知の制御方法を用いることができる。

セラミックス成形体の表面にそって、ほぼ均一に温度制御された空気を流す最も簡単な方法は、例えば管材とか棒材に最適な第1図に示すような装置である。すなわちこの装置は金属製の筒1内に設けた金網等の孔あき板11の上にセラミックス成形体15を置きこの筒1の下方から上方に温度制御された空気を層流状態で流す方法である。

より複雑な形状の場合には、第2図に示すように、通気孔21を有する円筒状の台2に羽根車形状のセラミックス成形体25を載置し、この円筒状の台2の内部に温度制御された空気を流して成形体25の軸部251および底面252の表面に

そって空気が流れるようにするとともに、成形体25の羽根部253にはリング状パイプ22を配置し、このパイプ22に設けた孔221から温度制御された二次空気を吹きつけることにより、翼部253の表面にそって空気を流すようにするのである。

また、第3図に示すように、下方から上方に温度制御された空気が流れる筒3内に羽根車形状の成形体35を第2図と逆にして設ける。さらに、軸部351と羽根部352との凹部の最も奥の部分にリング状の空気管36のノズルより第2図と同様に温度制御された二次空気を送る。このようにして、比較的複雑な形状をもつ成形体の場合でも成形体の表面にそって温度制御された空気を流して脱脂することができる。

さらに他の例としては第4図に示すように、成形体45の表面とほぼ相似形ですこし大きい内腔411をもつガイド部4内に成形体45を配置し、温度制御された空気が確実に成形体45の表面にそって流れるようにすることができる。この場合、

空気の流れる方向と直角方向で切った空気断面の断面積をどこでも等しくすることにより空気の流速をほぼ均等にすることができる。もちろん、本発明は、本発明の目的を達することができるならば、これらの例に制約されることはない。

セラミックス成形体の表面にそって流す空気の速度はセラミックス成形体の大きさや昇温速度などによって異なるが、セラミックス成形体の表面近傍で0.1cm/秒以上であることが必要であり、好ましくは1cm/秒以上であることが望ましい。成形体の表面近傍の風速が0.1cm/秒以下では有機結合剤の分解ガスを効果的に排除することが難しく、部分的に分解ガスの滞留部が生じ、温度が制御されなくなって、脱脂や亀裂の発生する確率が多くなる。

(発明の作用および効果)

本発明の脱脂方法では温度制御された空気が脱脂すべき成形体の表面にそって流れ、成形体を所定温度に加熱するとともに成形体表面より揮散する有機物を成形体表面より排斥する。成形体表面

には常に温度制御された空気が流れているため有機物が成形体の一部表面に滞留しそこで燃焼して発熱するといったことがない。このために成形体が局部的に加熱されるということがない。特に成形体の加熱が雰囲気である空気になされている。このために成形体の加熱そのものも極めて均一に加熱できる。この結果本発明の方法では加熱速度を早くしても成形体の加熱が均一におこなえる。そして、脱脂時間を短縮できる。

#### (実施例 1)

脱脂用の成形体として外径40mm、内径30mm、高さ30mmのディゼルエンジンの副室として使用する成形体を用いた。この成形体は、セラミックスとして粒径約1 $\mu$ mのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末を用い、全体を100重量%とした場合、20重量%の主としてアタクチックポリプロピレンよりなる有機結合剤をもちいて射出成形方法で製造したものである。

脱脂方法は第5図に示す、内径53.5mm、底にある金網511からの高さが40mmの円筒

状の保持具51とほぼ同じ形状で底の中央に貫通孔521をもち内部にセラミックスビーズが収納された整流器52をそれぞれ5段に重ねた脱脂装置5と内径60mm、高さ270mmのシリンダ内にガラスビーズを充填した2本の熱交換器55とを配管56で直列に結びこれらをオープン中に入れ、このオープンの温度を制御するとともに所定量の空気を熱交換器55に送りそこからさらに脱脂装置5に送るようにした。また、空気の流量を0、0.1リットル/分、0.2リットル/分、1.0リットル/分および10.0リットル/分の5通りについて行なった。昇温速度は5℃/時間とし450℃まで昇温した。そして450℃に達した後、室温まで炉冷し、装置より取出した。その後脱脂した全てを実体顕微鏡で観察し、クラックやボイド等の欠陥の有無を調べた。結果を第1表に良品数として示す。

(以下余白)

第1表

空気の過流量(速度)		良品数
参考例	空気の流通なし	0
	0.1 $\text{l}/\text{min}$ (0.1 $\text{cm}/\text{sec}$ 弱)	0
実施例	0.2 $\text{l}/\text{min}$ (約0.17 $\text{cm}/\text{sec}$ )	3
	1.0 $\text{l}/\text{min}$ (約0.85 $\text{cm}/\text{sec}$ )	5
	10.0 $\text{l}/\text{min}$ (約8.5 $\text{cm}/\text{sec}$ )	3

第1表の結果よりあきらかなように空気の流量は0.2リットル/秒(0.17cm/秒)以上必要であることが確認できた。

なお、参考までに第6図に示す方法および第7図に示す方法で脱脂した。第6図に示す方法は、天井部61の中央に排気口62、側壁63の下方に給気口64をもつ縦、横および高さがそれぞれ16cmの脱脂室65をもつ容器6を使用した。そしてこの脱脂室65の中央部に3つの金網66を取付け、各金網66上に等間隔に縦横3列合計9個の実施例1と同じ成形体68を配置し給気口64より20リットル/分の温度が制御された空

気を導入した。昇温速度、冷却速度等の温度条件は実施例と同じにした。この方法で脱脂したものは27個の成形体全てに欠陥が見つかった。これは空気が成形体の表面にそって均一に流れなかった結果だと考えられる。

第7図に示す方法は、縦、横および高さが45cm、45cm、45cmの容積をもつオープン7を使用し、床面から5cmの高さのところに金網71を設け5個の成形体を配列しオープン内の空気ファン72で攪拌し実施例1と同じ温度条件で脱脂したものである。この場合も脱脂した全ての成形体に欠陥が見られた。

#### (実施例 2)

外径75mm、軸方向長さ100mmのターボチャージャー用射出成形体を粒径約1 $\mu$ mのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末80重量%とアタクチックポリプロピレンを主とする有機結合剤20重量%とからなる成形原料を射出成形して製造した。この成形体を用い第3図に示す内径80mmの金属製円筒内の金網31上に設置し、さらに成形体35の軸部3

第2表

	昇温速度(℃/時間)		欠陥の数(主としてクラック)
	1	2	
実施例	1	0	0
	2	0	0
	3	0	0
	5	2	2
参考例	粉末に埋設 N <sub>2</sub> ガス	1	0
		2	1
		3	5
		5	無数

51と羽根部352の交わる所に、内側に多数のノズル孔をもつリング状の空気管36を設けた。そして金型製円筒3の下方より温度制御された空気を3リットル/分流すとともに同じ温度の空気を空気管36からほぼ5cm/秒の速度で成形体35の輪部351と羽根部352の交わる所に吹きつけた。吹きつける空気の昇温速度は第2表に示す4通で行なった。なお、同じ昇温条件で1回、すなわち同じ脱脂条件で1個の成形体を脱脂した。得られた成形体は全て実体顕微鏡でクラック、腫れ等の欠陥の有無および数を調べた。第2表に欠陥の数も同時に示す。また参考までに成形体をSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末に埋設し雰囲気ガスに窒素を用い第2表に示す昇温速度で脱脂した。得られた成形体は同様に欠陥の数を調べた。結果を第2表に合わせて示す。

(以下余白)

本実施例2より本発明の脱脂方法は空気を使用しているのにもかかわらず従来のセラミックス粉末に埋設し不活性雰囲気中で脱脂するのよりも優れているのがわかった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の脱脂方法の一例を示す部分断面図、第2図は本発明の脱脂方法の他の一例を示す部分断面図、第3図は本発明の実施例2で用いられた脱脂方法を示す部分断面図、第4図は本発

明の脱脂方法のさらに他の一例を示す部分断面図、第5図は本発明の実施例1で用いられた脱脂方法を示す要部断面図、第6図は参考例として使用した脱脂方法の一例を示す部分断面図、第7図は従来の脱脂方法の一例を示す部分断面図である。

- 1…円筒                      2…台  
3…筒                        4…ガイド部  
5…脱脂装置                6…容器  
7…オープン

15、25、35、45、55、68、75…  
成形体

特許出願人    株式会社豊田中央研究所  
代理人        弁理士    大川    宏  
同            弁理士    丸山明夫



